

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-192939

⑬ Int. Cl.³
B 32 B 17/10

識別記号

庁内整理番号
8517-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)7月30日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑮ 発明の名称 透明積層板

⑯ 特 願 平1-156719

⑰ 出 願 平1(1989)6月21日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)10月6日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-250802

㉑ 発 明 者 黒 沢 林 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
㉒ 発 明 者 岩 下 敏 行 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
㉓ 発 明 者 長 岡 孝 司 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
㉔ 発 明 者 斎 藤 茂 樹 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所
内
㉕ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
㉖ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

透明積層板

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン/酢酸ビニル三元共重合体を均一に部分鹸化して得られるエチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコール三元共重合体であって、

i) 該三元共重合体が、

① 酢酸ビニルに由来する単位の含量が46～53wt%

② MFIが1～20g/10分
(但し、MFIは190℃で測定したメル
トフローインデックスである。)

③ 多分散値Mw/Mnが4.0以下
(但し、Mwは重量平均分子量を、Mnは
数平均分子量をそれぞれ示す。)

④ 同位体炭素¹³Cの核磁気共鳴法で測定され
るトライアッドにおけるエチレン連鎖の比
率が50モル%以下のコモノマー分布

で規定されるものであり、かつ

ii) 該三元共重合体が、

⑤ ビニルアルコールに由来する単位の含量が
12.4～15.2wt%

⑥ 結晶融解エンタルピー(ΔHm)が0.5
cal/g以下の実質的に非晶性

で規定される三元共重合体を、ガラス板及び/又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板。

(2) 請求項1記載の三元共重合体を架橋してなる共重合体架橋物を、ガラス板及び/又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板。

(3) 請求項1記載の三元共重合体に電離性放射線を照射して架橋したゲル分率55%以上共重合体架橋シートを、ガラス板及び/又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板。

(4) 請求項1記載の三元共重合体に電離性放射線を照射して架橋したゲル分率55%以上共重合体架橋シートを、ガラス板からなる複数の透明板

の間に挟持してなる透明積層板。

(5) 電離性放射線が電子線である請求項3あるいは4の透明積層板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は透明積層板に関し、詳しくは極めて限定された組成のエチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコールからなる三元共重合体や該三元共重合体の架橋物ならびに架橋シートを、複数のガラス板や透明合成樹脂板の間に挟持してなる透明積層板に関するものである。これらの透明積層板は、広い温度範囲にわたって透明性や強度にすぐれ、自動車のフロントガラスや建築用の合わせガラスあるいはその代替品等として極めて高い性能を発揮する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

近年、自動車の安全レベルの向上にともなって、フロントガラスの安全対策は搭乗者の安全を確保する上で絶対不可欠の至上命題になっている。このような時代の要請にともなって、樹脂強化複層

性は必ずしも満足すべきものではない。また、大量の可塑剤の添加によって柔軟化を達成しているため、そのことに伴う不都合も少なからず抱えている。

ところで、エチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコール三元共重合体(EVAVAL)は、ガラス及び/又は透明プラスチックに使用し得るラミネート材料として、特に低温特性の点ですぐれていることが知られている。

米国特許第3,923,757号明細書には、パーオキサイド架橋EVAVALが開示されている。また米国特許第3,378,515号明細書には、芳香族ジイソシアナートで架橋されたEVAVALが記載されている。

更に、米国特許第4,137,364号明細書には、酢酸ビニル単位含量40~60wt%のエチレン/酢酸ビニル共重合体を鹼化して得られるOH含量1~6wt%のEVAVALを電子線照射あるいは特定の架橋剤の存在下で加熱することによって架橋された接着性フィルムが開示されている。また、

安全ガラスをフロントガラスに使用することが、世界各国に於いても法的に義務付けられつつあるのが実状である。

現在、自動車のフロントガラスに使用される安全ガラスはきわめて厳しい規格があり、例えばわが国に於いてもJASO規格に定められている。コスト的要請を満足させつつこの基準を満足させることは、きわめて難しい命題である。

しかしながら、搭乗者の安全を確保しつつ、一方ですぐれた経済性ならびに生産性で提供できる材料への要求は、わが国のみならず今や全世界的規模にまで及んでいる。

現在までのところ、自動車用合わせガラスの中間層の材料としては、ポリビニルブチラールが殆ど独占的に使用されている。そのすぐれた透明性及び常温付近での高い耐貫通性が大きな特徴であるが、必ずしもその性能は満足すべきものではない。このポリビニルブチラールは、常温付近では高い耐貫通性を示すものの、0℃以下の温度領域あるいは80℃以上の温度領域では、その耐貫通

該材料は広い温度領域での特性がすぐれていると記載されているが、必ずしもそれを充分に裏付けるデータは開示されていない。

これら米国特許明細書の記載によれば、EVAVAL架橋物は、そのすぐれた低温特性と高温側にも余裕のある広い使用温度範囲を有するため、魅力的な材料であるとされている。しかしながら、このEVAVAL架橋物は、未だ産業界に於いて安全ガラス用ラミネート材料として広く使用されるには至っていない。この原因は、ガラスをその両面層とする積層ガラスを考えた場合、充分に高い耐貫通性を満足し、なお且つ充分な透明性を満たすことが該材料では不可能であるためと思われる。

一方、エチレン/酢酸ビニル共重合体及びその完全鹼化物の物性挙動については、例えばジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス、パートA-1、第9巻、3038~3103頁(Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 9, P 3038~3103)には、エチレンと酢酸ビ

ニルまたはビニルアルコールの二元共重合体の共重合組成と対応する物性の関係について詳しく報告されている。

しかし、この報告からEVAVALの如き三元共重合体の物性を推測することはほとんど不可能であり、またこのEVAVALについては、構造と物性の関係については比較的知見が少ないのが実状である。

本発明者らは、前述した如くガラス／ガラスの中間層（ラミネート層）としての優れた材料、特に耐貫通性と透明性及び適度な接着性を有し、積層安全ガラスとしての高い性能を有する材料が強く要請されているにも拘らず、各種の広い観点からみて十分な性能を満足する材料が実用に供されていない実状に鑑みて、比較的産業界に於いて入手しやすい材料であるEVAVALについて鋭意研究を加えた。特に、EVAVALについて、その製造法と構造と物性との関係を深く追求した。ガラスを両面層とする安全ガラスの場合、安全ガラスが高い耐貫通性を発揮するためには、ガラス

とガラスの間に中間層としての高分子材料が極めて重要な役割を果たしているであろうことは容易に推測されるにも拘らず、その詳細についてはあまり明らかではない。

本発明者らは、EVAVALの特性、特に引張り破断強度がビニルアルコール含量の増加とともに増大することに着目して検討を重ねたところ、引張り破断強度の増大は材料の破壊のエネルギーの増大につながり、このことが、複層化された合わせガラスとしての耐貫通性の向上にもつながっていることを発見した。

しかし、このような耐貫通性の向上は、高い透明性を求められるフロントガラス用の中間層（中間膜）として眺めた場合には、同時にEVAVALに好ましくない特異な光学挙動をもたらすことが判明した。例えば、EVAVALについて、20～130℃の間で温度の上昇及び降下を繰り返して実施し、その間の透明性の観察を行ってみると、ある一定組成の共重合体では、昇温過程では著しい光学的な変化は認められないにも拘らず、

冷却過程の特定の狭い温度領域でヘーズが急上昇し、さらに冷却をすると再び透明になるという現象が観察された。ここで見出された特異なヘーズ上昇挙動については、これまでに殆ど知られていないものであり、例えば米国特許第4,137,364号明細書にも全く触れられていない。

このような特異なヘーズ挙動は、加水分解を施す前のエチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）や比較的低加水分解率のEVAVALでは認められない場合でも、EVAVALに強度を付与するために必要な比較的高いビニルアルコール含量の領域で認められることが判明した。一方、合わせガラスとしての耐貫通性を改良するために必要な中間膜適性の高いEVAVALの領域も、高いビニルアルコール含量の領域であることが判明した。

米国特許第4,137,364号明細書には、EVAVALの電子線架橋物が従来材料に比べて、使用温度範囲が広くすぐれた特性を有する旨の記載が認められる。しかしながら、ここに開示されている実施例は、比較的ビニルアルコール含量の低いE

VAVALの例のみにとどまり、本発明者らが発見した特異な光学挙動にはなんら言及されていない。つまり、この特異な光学挙動は、米国特許第4,137,364号にかかる発明の成立時点では予想され得なかった全く新しい現象である。

本発明者らは、かかる予想せざる発見をきっかけに、更に研究を進め、自動車フロントガラス用の合わせガラス中間層の如く、極めて高い要求特性を満足できる材料を開発すべくEVAVALの性状をあらゆる観点から検討を加えた。

その結果、極めて限られた構造範囲のエチレン／酢酸ビニル共重合体を出発原料として、これを部分鹼化することによって得られる限られた構造範囲のEVAVALあるいはこれを架橋したものが、ガラス板や合成樹脂板からなる複数の透明板の中間層としての極めてすぐれた特性を有することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明はエチレン／酢酸ビニル二元

共重合体を均一に部分鹵化して得られるエチレン／酢酸ビニル／ビニルアルコール三元共重合体であって、

i) 該二元共重合体が、

① 酢酸ビニルに由来する単位の含量が46～53wt%

② MFIが1～20g/10分

(但し、MFIは190℃で測定したメルトフローインデックスである。)

③ 多分散値 M_w/M_n が4.0以下

(但し、 M_w は重量平均分子量を、 M_n は数平均分子量をそれぞれ示す。)

④ 同位体炭素 ^{13}C の核磁気共鳴法で測定されるトライアドにおけるエチレン連鎖の比率が50モル%以下のモノマー分布

で規定されるものであり、かつ

ii) 該三元共重合体が、

⑤ ビニルアルコールに由来する単位の含量が12.4～15.2wt%

⑥ 結晶融解エンタルピー (ΔH_m) が0.5

ここで、①共重合体中の酢酸ビニルに由来する単位(酢酸ビニル単位)の含量は、46～53wt%であり、好ましくは48～52wt%である。酢酸ビニル単位の含量が46wt%未満の共重合体を出発原料とした場合、得られる三元共重合体は、二つの観点から本発明の目的を達成することができない。その一つは、透明性の点では充分であるにも拘らず、強度が不充分であるためガラスや合成樹脂と積層した場合に耐貫通性が不充分な場合である。他の一つは、強度的には充分であるが、透明性を広い温度範囲で満足できない場合である。いずれにしても、強度と透明性の両方を広い温度範囲にわたって充分に満足することができない。

一方、酢酸ビニル単位含量が53wt%を超える共重合体では、一般にヘーズ特性を満足する三元共重合体は得られるが、耐貫通性をも両立させることは困難である。

次に、このエチレン／酢酸ビニル二元共重合体の②MFI(190℃で測定)は、1～20g/10分であり、好ましくは2～12/10分であ

cal/g以下の実質的に非晶性

で規定される三元共重合体を、ガラス板及び／又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板を提供するものである。また、本発明は上記三元共重合体を架橋してなる共重合体架橋物を、ガラス板及び／又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板を提供し、さらに上記三元共重合体に電離性放射線を照射して架橋したゲル分率55%以上共重合体架橋シートを、ガラス板及び／又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板をも提供するものである。

本発明の透明積層板の中間層として使用されるエチレン／酢酸ビニル二元共重合体の構造及び組成は、前述の如く①共重合体中の酢酸ビニルに由来する単位の含量、②メルトフローインデックス(MFI)、③多分散値(M_w/M_n)及び④同位体炭素 ^{13}C の核磁気共鳴(^{13}C -NMR)法で求められるモノマー分布によって特性付けることができる。

る。MFIが20g/10分を超えるものでは、これを部分鹵化して得られる三元共重合体(EVAVAL)あるいはその架橋物のヘーズ特性を満足しつつ耐貫通性を満足させることは難しい。出発原料である二元共重合体のMFIは、二元共重合体から得られる三元共重合体あるいはその架橋物の衝撃強度に極めて大きな影響を与える。

また、エチレン／酢酸ビニル二元共重合体の③多分散値である M_w/M_n については、4.0以下であり、好ましくは2.5～3.0である。 M_w/M_n が4.0を超えるものでは耐貫通性とヘーズ特性とのバランスをとることが極めて困難である。

更に、エチレン／酢酸ビニル二元共重合体の④ ^{13}C -NMR法で求められるモノマー分布は、トライアドにおけるエチレン連鎖の比率(即ちエチレンーエチレンーエチレン(EEE)の分率)が50モル%以下であることが重要であり、好ましくは45モル%以下である。EEE連鎖の比率が50モル%を超えると、耐貫通性を満足する三元共重合体あるいはその架橋物としたときに、へ

ーズ特性を満足することが極めて困難となる。

上述したようにきわめて制限された条件を満足するエチレン／酢酸ビニル二元共重合体は、高圧共重合法や溶液共重合法によって製造することが可能であるが、高圧共重合法によって製造されるものが好ましく、1500～3000 kg/cm²の圧力下で製造することが特に好ましい。

本発明の透明積層板の中間層に用いる三元共重合体は、上記①～④の性状を有するエチレン／酢酸ビニル二元共重合体を均一に部分鹼化することによって得られる。この鹼化の程度は、⑤ビニルアルコールに由来する単位の含量が12.4～15.2 wt%となる範囲とすべきである。ビニルアルコール単位含量が15.2 wt%を超えると、強度的には満足できるが、多くの場合ヘーズ特性を満たすことができない。

即ち、ビニルアルコール単位含量が高くなりすぎると、三元共重合体あるいはその架橋物を約130℃で逐加熱して徐々に温度を降下させると、温度降下の過程でヘーズが急上昇する温度領域が

ることができる。これらの方法の代表例としては、酸またはアルカリ触媒の存在下で加水分解法またはエステル交換法が挙げられる。例えば、出発物質である二元共重合体および生成するEVAVALの双方の良溶媒とアルコールからなりかつ双方の共重合体を溶解する混合溶媒中で、酸もしくはアルカリを触媒として用いてエステル交換反応を行うことにより、比較的容易に均一な部分鹼化を達成することができる。

すぐれた光学特性を有する三元共重合体を得るためには、鹼化に使用するエチレン／酢酸ビニル二元共重合体および部分鹼化によって生成する三元共重合体のいずれもが鹼化反応の実施に際しては、均一溶液状態を保たれていることが重要である。鹼化反応が不均一の状態で行われると、得られる三元共重合体は構造的に不均一なものとなり、特に架橋した場合に光学特性と強度の両立を図ることが困難となる。

鹼化反応が不均一になることによって、目的とする性状の三元共重合体が得られなくなることの

存在するようになる。また、ビニルアルコール単位含量が12.4 wt%未満の共重合体では、ヘーズ特性は優れた架橋シートは得られるが、ガラス板あるいは合成樹脂板に積層した場合に耐貫通性の高い積層物を与える架橋シートとはならないことが種々の検討の結果明らかになった。このビニルアルコール単位含量の下限値を決めるより客観的な指標は、三元共重合体の引っ張り破断強度が最低でも200 kg/cm²なる値を維持できるビニルアルコール単位含量である。

また、本発明に用いる三元共重合体は、実質的に非晶性であって、その客観的な基準は⑥示差走査熱量分析(DSC)(Differential Scanning Calorimeter)で測定される三元共重合体の結晶融解エンタルピー(ΔH_m)が0.5 cal/g以下の値を示す。

本発明に用いる三元共重合体は、上記性状を有するものであり、その製造法は各種の方法があるが、好ましくは上述した二元共重合体を溶液共存下の均一溶液状態で部分鹼化することによって得

理由は、必ずしも明確ではないが、下記の如く推察される。即ち、例えば、メタノール中にエチレン／酢酸ビニル二元共重合体のペレットを分散させて、アルカリ鹼化を実施すると、全体の鹼化度としては目標値になっていたとしても、ペレットの表面部分では鹼化が進みすぎ、またペレットの中心部分では逆に鹼化が進まず鹼化不十分になる。このようにして得られた三元共重合体(EVAVAL)は、結果としてきわめて組成分布の広いEVAVALでありヘーズの温度依存性の点で劣るだけでなく、強度的にもあまり高くない。

このようにして得られる三元共重合体(EVAVAL)は、柔軟であるにも拘わらず、破断強度が高く、200 kg/cm²以上の高い破断強度を示す。また、広い温度範囲で光学特性の変動が少ないのが特徴的であり、20～130℃の温度領域でヘーズ値は1以下である。このような三元共重合体の特徴は、非架橋であっても強度や光学特性にすぐれているばかりでなく、高い量のビニルアルコールに由来する単位を含有しているため、ガラス

及び／又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持してなる透明積層板用の中間層（中間膜）材料として極めて有用である。

本発明に用いる三元共重合体（EVAVAL）は、そのままガラス板及び／又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持すれば、広い温度範囲にわたってすぐれた透明性を有する積層板が得られる。またこの三元共重合体をさらに必要に応じて架橋すれば、光学特性にすぐれたものであるのみならず、強度的にも一層すぐれたものとなり、使用温度範囲もより広い中間層となる。このように本発明の三元共重合体は、そのままですぐれた中間層として使用できるが、架橋を施すことにより、その特徴を一層明確にすることができる。架橋した三元共重合体は、ガラス板及び／又は合成樹脂板からなる複数の透明板の間に挟持することによって、積層板としての強度も一段と向上した透明積層板とすることができる。

このように本発明の三元共重合体は、架橋の有無に拘わらずすぐれた性能を示すが、架橋を施す

場合、その程度に関しては、その使用目的や架橋物の形状等種々の状況に応じて適宜選定すべきである。例えば、複数の合成樹脂板に挟持して用いる場合、中間層が受け持つ耐貫通エネルギーの比率は比較的軽減されているから、非架橋もしくは軽度の架橋でも十分に使用に耐えることができる。この場合、使用する合成樹脂板の耐衝撃性や合成樹脂との接着強度等に応じて架橋の程度を選択すればよい。また、高度の耐熱性と高度の耐貫通性とを同時に要求されないような用途では、非架橋もしくは軽度の架橋物でも、複数のガラス板に挟持した複層ガラスとして充分に使用することができる。自動車用の合わせガラスの如き高度の性能を要求される用途では、基本的には三元共重合体の架橋化物を用いることが必要である。

このように、架橋化の程度は目的に応じて適宜選択することができるが、一般にはゲル分率で90wt%以下が好ましく、80wt%以下がより好ましい。例えば、自動車の合わせガラスの中間層のように厳しい性能を要求される用途には、三元

共重合体は高度に架橋されていることが好ましく、この場合の架橋の程度は50wt%以上、好ましくは55wt%以上である。ここでゲル分率は、沸騰トルエンによるソックスレー抽出を5時間行って求められる値である。

三元共重合体の架橋は、該共重合体に電離性放射線（電子線、 γ 線、X線など）を照射したり、あるいは架橋剤を加えて反応させることによって進行させることができる。これらの中でも、電離性放射線、とりわけ電子線を照射する方法によって架橋化を行うことが好ましい。

また、このようにして得られる三元共重合体架橋シートは、光学特性にすぐれたものであるが、具体的には20～130℃の温度範囲で測定されるヘーズ値は最大でも1であり、好ましくは0.7以下である。ヘーズ値が1を越える架橋シートは、ガラス板あるいは合成樹脂板と積層して、自動車のフロントガラス用の安全ガラス（あるいはその代替品）として使用することを考慮すると、特に夜間走行時には、外部からの光が反射して目が疲

れる原因となり好ましくない。また、耐貫通性のすぐれた架橋シートである為には、引張破断強度が250kg/cm以上であることが望ましく、特に300kg/cm以上であることが好ましい。

このような架橋シートを製造する場合、該三元共重合体は、架橋化に先立って、通常の押出成形手段によって、シートに加工しておくことが好ましい。ここで成形温度は通常は80～200℃であるが、100～150℃が好ましい。

このような架橋シートは、上述したように三元共重合体を通常の押出手段を用いて、シートとした後もしくはシート成形と同時に電子線等の電離性放射線を照射することによって架橋することにより得ることができる。該シートの厚さは、通常は0.2～1.0mmである。電離性放射線の照射線量は、照射時間の関数として表現されるが、照射線量は30Mrad以下であり、架橋物の強度を高めることに主眼を置けば15～25Mradが好ましく、20Mrad前後が最適である。照射線量を多くすることは、一般には架橋材料のコストアッ

ブにつながるため、その照射線量は使用目的に応じて決定されるべきである。コストとは別に材料の強度を高めることに主眼を置いて電子線等の電離性放射線の照射を実施する場合、照射線量の好ましい範囲のより客観的な基準は、架橋シートを高速度試験機にかけて貫通エネルギーを求めたときに、該貫通エネルギー値が極大値を示す照射線量の近辺であり、その照射量 $\pm 3 \text{ Mrad}$ が最適範囲である。架橋シートは架橋を進めると適度は架橋までは強度が上昇するが、反面ガラス及び合成樹脂に対する接着性は低下する傾向にある。したがって、積層物を作成するための最適な架橋化の程度は、材料の強度だけで必ずしも最適化されるものではなく、接着性も架橋の程度の一つの目安になり、これらを総合して架橋の程度は決定されるべきである。照射線量が 30 Mrad を超えると材料の強度は、低下するだけでなく、接着性も低下し好ましくない。

架橋に用いる装置、例えば電子線照射装置は、電子線の加速電圧によってほぼ特性付けられるが、

加速電圧は $200 \sim 1,000 \text{ kV}$ であり、シートの内部まで均質に架橋を進めるためには $300 \sim 900 \text{ kV}$ が好ましい。

本発明の透明積層板は、上記三元共重合体やその架橋物ならびに架橋シートを、複数のガラス板や透明合成樹脂板の間に挟持してなるものであるが、ここで使用できるガラス板や合成樹脂板は各種のものが有り、用途や要求特性により適宜選定すればよい。例えば、ガラス板としては普通板ガラス、みがき板ガラス、フロート板ガラス、ソーダ石灰ガラス、硼珪酸ガラス、鉛ガラス、石英ガラス、磷酸ガラス、部分強化ガラス、強化ガラス等があげられる。一方、合成樹脂板としては、透明なものであれば様々なものがあるが、具体的には、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂などがあげられる。

本発明に使用するガラス板や合成樹脂板は、上記中間層との接着性をより効果的にするために、必要に応じて洗浄、脱脂等の処理あるいは表面層に凹凸をつけて接触面積を増大させたり、さらに

はプライマー処理を行うことも有効である。

本発明の透明積層板を製造するには、様々な手法によればよいが、例えばシート状の前記三元共重合体(EVAVAL)をそのままあるいは電離性放射線を照射して架橋した後、上記二枚のガラス板あるいは合成樹脂板の間に介在させ貼り合わせるにより得られる。

(実施例)

次に、本発明を実施例及び比較例等によりさらに詳しく説明する。

製造例1~3

(1) エチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコール三元共重合体の調製

酢酸ビニル単位含量 52 wt\% のエチレン/酢酸ビニル共重合体(EVA)($M_w/M_n = 2.7$, コモノマー分布(トライアッドEEE分率) $= 42.0 \text{ mol\%}$, $MFI = 2.8 \text{ g/10分}$)をトルエン/メタノール混合溶媒(容積比 $= 1/1$)に均一に溶解させた後、この均一溶液を 60°C に保持しつつ所定量の水酸化ナトリウム(メタノール

溶液を、共重合体の析出が起こらない程度の速度で徐々に添加した。

混合溶媒の沸点下で3時間反応を継続し、反応終了後使用した水酸化ナトリウムの 1.1 倍モルの酢酸を反応混合物に添加して、10分間攪拌を続けた。反応溶液に少量の水を添加し、反応液を 40°C に冷却した後、反応溶液をよく攪拌しつつ、更に溶液と等容積のアセトンを添加してポリマーを析出させた。析出した粉末状のポリマーを濾別した後、アセトン/水混合溶媒で十分に洗浄し、加熱減圧乾燥して溶媒を含まないエチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコール三元共重合体

(EVAVAL)を得た。

得られた三元共重合体の分析及び物性測定を行った結果、次のような性状であった。

(a) エチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコールの各単位の重量比 $= 54.6/31.1/14.3$

(赤外吸収分析で測定)

(b) 結晶融解エンタルピー(ΔH_m) $= 0.27 \text{ cal/g}$

(示差走査熱量分析(DSC)で測定;昇温

速度 10℃/分)

(c) 引張り破断強度 = 259 kg/cm²

(2) 三元共重合体シートおよび三元共重合体架橋シートの作成

上述の如くして得られた EVAVAL を、表面をテフロンでコーティングした金型を用いて、

120℃の加熱圧縮プレスにて、20 kg/cm²の圧力下で圧縮成形し、厚さ 0.76 mm の三元共重合体シートを作成した。

次に、該シートに加速電圧 750 kV の電子線照射装置 (日新ハイボルテージ製、スキャニングタイプ、EPS 750 型) を用いて、所定の照射線量になるように空気中で電子線を照射して三元共重合体架橋シートを作成した。

上記三元共重合体シートおよび三元共重合体架橋シートの分析結果、物性測定結果を第 1 表に示す。

第 1 表から明らかなように、本発明の三元共重合体の電子線架橋化物は高い破断強度を示し、かつ広い温度範囲で安定して高い透明性を保持して

いることが判る。

実施例 1 ~ 4

製造例 1 で製造した三元共重合体シートおよび製造例 1 ~ 3 で製造した架橋シートを用いて、これを中間層とする合わせガラス (積層ガラス) を作成してその物性を測定した。

即ち、厚さ 2 mm の 2 枚のガラスの間に上記実施例で作成した三元共重合体シートあるいはその架橋シートを挟み、表面温度 120℃に設定した加圧プレスで、20 kg/cm²の圧力で 10 分間加熱して貼合わせを行って、積層ガラスを作成した。このようにして作成した積層ガラスの JIS R 3212 に準拠した方法での耐貫通試験を行なった。その結果、これらの積層ガラスはいずれも 4 mm の耐貫通試験をクリアした。またそのときのガラスの剝離量は、製造例 1 ~ 3 で製造した架橋シートを用いた積層ガラスについて、それぞれ 8 g、12 g 及び 11 g であった。なお、これらの積層ガラスの物性は第 2 表に示すとおりである。

製造例 4 ~ 7

第 1 表に示す条件としたこと以外は、上記製造例 1 ~ 3 と同様にして三元共重合体シートおよびその架橋シートを作成した。このものの分析結果を第 1 表に示す。

実施例 5 ~ 12

上記製造例 4 ~ 7 で製造した三元共重合体シートおよびその架橋シートを用いて、これを中間層とする積層ガラスを、上記実施例 1 ~ 4 と同様にして作成してその物性を測定した。結果を第 2 表に示す。

比較例 1 ~ 8

第 3 表に示すような本発明の範囲外の性状のエチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコール三元共重合体のシートおよびその電子線架橋シートを前記実施例と同様に作成し、またこれを用いて前記応用例と同様にして積層ガラスを作成した。これらの物性を第 3 表に示す。

第 1 表

		製 造 例						
		1	2	3	4	5	6	7
EVAの物性	酢酸ビニル (wt%)	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	51.0	48.0
	M _w / M _n	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	3.3	3.6
	MFI (g / 10分)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	1.8	8.7
EVALの物性	融 化 率 (%)	47.5	47.5	47.5	45.0	49.0	48.1	45.0
	酢酸ビニル (wt%)	31.1	31.1	31.1	32.3	30.3	30.1	29.5
	ビニルアルコール	14.3	14.3	14.3	13.5	14.9	14.2	12.4
	OH含量 (wt%)	5.56	5.56	5.56	5.22	5.75	5.49	4.47
	ΔH _m (cal / g)	0.27	0.27	0.27	ND*	0.49	0.46	0.31
	引張破断強度 (kg / cm ²)	259	259	259	232	265	261	232
	シートの貫通エネルギー (ジュール)	11.0	—	—	10.6	12.2	11.2	10.8
電子線の照射線量 (Mrad)		17	20	23	20	20	20	20
架橋シートの物性	引張破断強度 (kg / cm ²)	281	298	293	310	306	308	306
	ゲル分率 (wt%)	69.8	74.1	76.6	78.4	76.1	77.3	78.4
	貫通エネルギー (ジュール)	11.7	12.4	12.8	12.2	13.8	13.7	11.6

* 測定不能

第 2 表

	三元共重合体シート	三元共重合体架橋シート	積層ガラスの物性	
			ヘーズ ^{*1} (%)	耐貫通性 ^{*2}
実施例 1	製造例 1 のもの	—	0.5	4 m ○
実施例 2	—	製造例 1 のもの	0.5	4 m ○
実施例 3	—	製造例 2 のもの	0.4	4 m ○
実施例 4	—	製造例 3 のもの	0.4	4 m ○
実施例 5	製造例 4 のもの	—	0.5	4 m ○
実施例 6	製造例 5 のもの	—	0.5	4 m ○
実施例 7	製造例 6 のもの	—	0.5	4 m ○
実施例 8	製造例 7 のもの	—	0.5	4 m ○
実施例 9	—	製造例 4 のもの	0.5	4 m ○
実施例 10	—	製造例 5 のもの	0.5	4 m ○
実施例 11	—	製造例 6 のもの	0.5	4 m ○
実施例 12	—	製造例 7 のもの	0.5	4 m ○

* 1 : 130℃から30℃まで冷却する過程におけるヘーズの最大値。

* 2 : 「4 m ○」は4 mの耐貫通試験をクリアしたことを示す。

第 3 表

		比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
EVAの物性	酢酸ビニル単位含量 (wt%)	52.0	52.0	52.0	44.8	48.5	52.0	52.0	33.2
	Mw / Mn	2.7	2.7	2.7	3.55	4.26	2.7	2.7	4.2
	MFI (g / 10分)	2.8	2.8	2.8	2.5	2.0	2.8	2.8	21.0
EVALの物性	融化率 (%)	55	30	40	51	46	0	55	60.5
	酢酸ビニル単位含量 (wt%)	29.3	39.4	34.8	24.8	32.1	52.0	29.3	14.4
	ビニルアルコール単位含量 (wt%)	15.6	8.66	11.9	13.1	14.0	0	15.6	11.3
	OH含量 (wt%)	6.02	3.34	4.58	5.05	5.41	0	6.02	4.97
	ΔH_m (cal / g)	2.3	ND*	ND*	29.8	31.6	ND*	2.3	13.8
	引張破断強度 (kg / cm)	270	148	198	190	215	98	270	238
	シートの貫通エネルギー (ジュール)	-	-	-	-	-	10.2	12.4	8.2
	電子線の照射線量 (Mrad)	17	20	5	23	20	-	-	-
架橋シートの物性	引張破断強度 (kg / cm)	298	200	205	263	272	-	-	-
	ゲル分率 (wt%)	-	-	33.8	-	-	-	-	-
	貫通エネルギー (ジュール)	14.1	14.7	13.9	11.2	12.8	-	-	-

* 測定不能

第 3 表 (続 ぎ)

		比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
積層ガラスの物性	ヘーズ [*] 1 (%)	4.9	0.3	0.5	6.8	5.8	0.2	5.3	11.6
	耐貫通性 ^{**}	4 m ○	4 m ×	4 m ×	4 m ○	4 m ○	4 m ×	4 m ○	4 m ○

* 1 : 第 2 表と同じ。

* 2 : 「4 m ○」は4 mの耐貫通試験をクリアしたことを示し、

「4 m ×」は4 mの耐貫通試験をクリアしなかったことを示す。